

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭61-209909

⑬ Int.Cl.<sup>4</sup>

C 01 B 33/14  
H 01 L 21/302

識別記号

庁内整理番号

6526-4G  
8223-5F

⑭ 公開 昭和61年(1986)9月18日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全4頁)

⑮ 発明の名称 ポリッシング用コロイダルシリカの製造方法

⑯ 特 願 昭60-51666

⑰ 出 願 昭60(1985)3月15日

⑱ 発 明 者	長	俊	連	川崎市麻生区高石5丁目1の18
⑱ 発 明 者	吉	迫	守	町田市三輪町31の21
⑱ 発 明 者	太	田	好 郎	横浜市戸塚区上飯田町2113の12
⑲ 出 願 人	多摩化学工業株式会社			東京都大田区蒲田5の36の2
⑳ 代 理 人	弁理士 鈴江 武彦			外2名

明 細 書

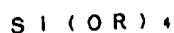
1. 発明の名称

ポリッシング用コロイダルシリカの製造方法

2. 特許請求の範囲

(1) 高純度のシリカ又はケイ酸エステルと水酸化第四アンモニウムとを反応させて第四級アンモニウムシリケートを生成する工程と、この第四級アンモニウムシリケートを陽イオン交換樹脂を通すか、又は陽イオン交換膜を用いた電解を行うことにより第四アンモニウム基を除去してシリカを含む溶液を生成する工程と、この溶液に水酸化第四アンモニウムを添加してpHを9～10に調節し、更に分散剤を添加する工程とを具備したことを特徴とするポリッシング用コロイダルシリカの製造方法。

(2) ケイ酸エステルは、一般式



(但し、式中のRは炭素数1～4のアルキル基を示す)にて表わされるものであることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載のポリッシング用コ

ロイダルシリカの製造方法。

(3) 水酸化第四アンモニウムは、一般式



(但し、式中のR<sub>1</sub>～R<sub>4</sub>は炭素数1～4のアルキル基又はアルカノール基を示す)にて表わされるものであることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載のポリッシング用コロイダルシリカの製造方法。

(4) 分散剤が水溶性界面活性剤であることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載のポリッシング用コロイダルシリカの製造方法。

3. 発明の詳細な説明

(発明の技術分野)

本発明は、半導体装置の製造工程でのシリコンウェハのポリッシングに使用されるコロイダルシリカの製造方法に関する。

(発明の技術的背景)

近年、LSI及び超LSIの製造において、基

板となるシリコンウェハの最終仕上げ工程である鏡面研磨では、コロイダルシリカからなるポリッシング剤が使用されている。

ところで、従来よりポリッシングに使用されるコロイダルシリカは、工業用水ガラス（珪酸ソーダ）を水で希釈し、シリカ濃度で2～3%にし、これを陽イオン交換樹脂を通して $\text{Na}^+$ 等の金属イオンを除去した後、界面活性剤や $\text{Na}_2\text{O}$ が0.4～0.56%になるように $\text{NaOH}$ を添加してシリカの分散、安定化を行ない、これを加熱、濃縮して10%前後の濃度する方法より製造されている。

（背景技術の問題点）

しかしながら、従来方法で製造されたコロイダルシリカは $\text{Na}_2\text{O}$ を多量に含み、かつ $\text{Fe}$ 等の金属も多く含まれているため、これをポリッシング剤として用いてウェハの鏡面研磨を行うと、次のような問題を生じる。即ち、ポリッシング剤中に $\text{Na}^+$ イオンや $\text{Fe}$ イオン等の金属イオンが含まれていると、このポリッシング剤で複数個の

面を通すか、又は陽イオン交換膜を用いた電解を行うことより第四アンモニウム基を除去してシリカを含む溶液を生成する工程と、この溶液に水酸化第四アンモニウムを添加して $\text{pH}$ を9～10に調節し、更に分散剤を添加する工程とを具備したことを特徴とするものである。かかる本発明によれば、水酸化第四アンモニウムをシリケートの生成のための原料として使用し、かつ第四アンモニウム基を陽イオン交換樹脂等で除去してシリカを含む溶液を生成した後、再度、前記水酸化第四アンモニウムを生成したシリカの安定剤として添加し、更に分散剤の添加により生成したシリカを分散させることによって、既述の如く金属イオンフリーで超高純度であり、かつ安定性の優れたポリッシング用コロイダルシリカを得ることができる。また、このコロイダルシリカを使用してウェハのポリッシングを行うと、含有するシリカ粒子による機械的研磨がなされると共に、添加した水酸化第四アンモニウムによる化学的研磨がなされ、ウェハへの汚染を招くことなく極めて平滑な鏡面仕

$\text{MOSLSI}$ が形成されたウェハの鏡面研磨を行った場合、前記金属イオンはウェハ及び酸化膜中の移動度が大きいため、ゲート電極とウェハ（基板）との間に電位差を与え、閾値電圧の変動を招く。特に、超 $\text{LSI}$ が64kビット、256kビット、1メガビット、更に4メガビットとなつて、 $\text{MOS}$ トランジスタが微細化されると、前記金属イオンによる閾値電圧の変動は特性上非常に問題となる。このため、ポリッシング剤に通した非常に微細（10～20 $\mu\text{m}$ ）で、かつ超高純度のコロイダルシリカが要求されている。

（発明の目的）

本発明は、金属イオンフリーで超高純度であり、かつ安定性の優れたポリッシング用コロイダルシリカの製造方法を提供しようとするものである。

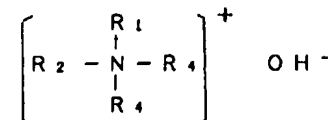
（発明の概要）

本発明は、高純度のシリカ又はケイ酸エステルと水酸化第四アンモニウムとを反応させて第四級アンモニウムシリケートを生成する工程と、この第四級アンモニウムシリケートを陽イオン交換樹

上げを達成できる。

上記ケイ酸エステルとしては、例えば一般式 $\text{Si}(\text{OR})_4$ （但し、式中の $\text{R}$ は炭素数1～4のアルキル基を示す）にて表わされる有機ケイ酸を挙げることができる。具体的には、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラプロポキシシラン、テトラブトキシシラン等を挙げるることができる。こうしたケイ酸エステルは、精製塔で精製した高純度のものを使用することが必要である。

上記水酸化第四アンモニウムとしては、一般式



（但し、式中の $\text{R}_1 \sim \text{R}_4$ は炭素数1～4のアルキル基又はアルカノール基を示す）にて表わされるものを挙げるることができる。具体的には、水酸化テトラメチルアンモニウム、水酸化テトラエチルアンモニウム、水酸化トリメチルエタノールアンモニウム、水酸化トリエチルエタノールアンモ

ニウム等を挙げることができる。こうした水酸化第四アンモニウムを二段目の工程で添加する際のpH値を前記範囲に限定した理由は、その範囲を逸脱するとシリカの安定性を十分に達成できなくなるからである。

上記陽イオン交換樹脂としては、例えば三菱化成社製商品名ダイヤイオンSK-1B、SK-102等を使用でき、陽イオン交換膜としては例えばデュポン社製商品名ナフィオン423等を使用できる。

上記分散剤としては、カチオン、アニオン、非イオン及び両性の水溶性界面活性剤等を使用できるが、特にポリオキシエチレンノニールフェニールエーテル(花王社製商品名:エマルゲン910~915)等の非イオン界面活性剤が望ましい。こうした水溶性界面活性剤は、最終のコロイダルシリカとした状態で濃度0.01~0.001%の範囲で添加することが望ましい。この理由は、水溶性界面活性剤の濃度が上記範囲を逸脱すると、該活性剤の添加によるシリカ粒子の分散性を発揮できなく

シエチレンノニールフェニールエーテルの1%水溶液1ccを添加し、更に60~70℃の温度下にて減圧濃縮してシリカ濃度が約10%のコロイダルシリカを製造した。

#### 実施例2

まず、精製されたテトラエトキシシラン208g(1mol)と水酸化トリメチルエタノールアンモニウムの10%水溶液800gとを70~90℃で反応させた後、エタノールをストリップすることによりシリカ濃度10%のトリメチルエタノールアンモニウムシリケート650gを生成した。つづいて、このシリケートを純水でシリカ濃度が3%となるように希釈した後、陽イオン交換樹脂を通してトリメチルエタノールアンモニウム基を除去して、シリカ濃度約3.1%の溶液を生成した。次いで、この溶液に水酸化テトラメチルアンモニウムの10%水溶液を添加してpHを9.5に調整した後、ポリオキシエチレンノニールフェニールエーテルの1%水溶液1ccを添加し、更に60~70℃の温度下にて減圧濃縮してシリカ濃

なる恐れがある。

なお、上述した方法で水酸化第四アンモニウム及び分散剤を添加した後に加熱濃縮することにより所定のシリカ濃度(通常5~20%濃度)のコロイダルシリカを製造する。

#### (発明の実施例)

以下、本発明の実施例を詳細に説明する。

#### 実施例1

まず、精製されたテトラメトキシシラン152g(1mol)と水酸化テトラメチルアンモニウムの10%水溶液600gとを60~70℃で反応させた後、メタノールをストリップすることによりシリカ濃度12%のテトラメチルアンモニウムシリケート500gを生成した。つづいて、このシリケートを純水でシリカ濃度が3%となるように希釈した後、陽イオン交換樹脂を通してテトラメチルアンモニウム基を除去して、シリカ濃度約3.1%の溶液を生成した。次いで、この溶液に水酸化テトラメチルアンモニウムの10%水溶液を添加してpHを9.5に調整した後、ポリオキ

度が約10%のコロイダルシリカを製造した。

#### 比較例

まず、工業用水ガラス(珪酸ソーダ)を水で希釈し、シリカ濃度で2~3%にし、これを陽イオン交換膜を通してNa<sup>+</sup>等の金属イオンを除去した。つづいて、この溶液に界面活性剤やNa<sub>2</sub>Oを0.4~0.56%添加してシリカの分散、安定化を行なった後、加熱濃縮してシリカ濃度約10%のコロイダルシリカを製造した。

しかして、本実施例1、2及び比較例により製造したコロイダルシリカについて、それらの物性を下記第1表に、フレイムス原子吸光での不純物分析結果を下記第2表に夫々示した。

第 1 表

	シリカ濃度(%)	PH	テトラメチルア ンモニウム基	トリメチルエタ ノール-NT/モニウム 基	平均粒径 ( $\mu\text{m}$ )	比 重 (20℃)
実施例1	10	9.4	1.3	—	10	1.09
実施例2	10	9.5	—	1.5	10	1.09
比較例	10	10.0	—	—	10	1.09

第 2 表

	Cd	Na	Fe	Cs	Ni	Al	Cr	Mg, Mn, Zn, Cu, Co
実施例1	2ppb	4ppb	5ppb	3ppb	1ppb 以下	2ppb	1ppb以下	全て1ppb以下
実施例2	2ppb	4ppb	5ppb	2ppb	1ppb 以下	3ppb	1ppb以下	全て1ppb以下
比較例 (NH <sub>4</sub> OH安定型)	5PPM	50PPM	20PPM	10PPM	1PPM	100 PPM	0.5PPM	全て1PPM以下

上記第2表から明らかなように、本実施例1、2により得たコロイダルシリカは従来のコロイダルシリカに比べてNa、Fe等の金属が著しく少なく、超高純度のものであることが分る。

また、本実施例1、2のコロイダルシリカを用いてMOSLSIが複数製造されたシリコンウェハのポリッシングを行ったところ、ウェハ表面を著しく平滑に鏡面仕上げできると共に、ポリッシング中での各LSIへのNa<sup>+</sup>イオン等による汚染、閾値電圧の変動は認められなかった。

(発明の効果)

以上詳述した如く、本発明によれば金属イオンフリーで超高純度であり、かつ安定性の優れたポリッシング用コロイダルシリカを製造でき、ひいてはこのコロイダルシリカを使用してシリコンウェハのポリッシングを行うことによりウェハへの汚染を招くことなく、極めて平滑な鏡面仕上げを達成できる等顕著な効果を有する。

出願人代理人 弁理士 鈴江武彦